

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月 2日
Date of Application:

出願番号 特願2002-290538
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

country code and number
of your priority application,
which is used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 2 - 2 9 0 5 3 8

願 人 株式会社カネカ
Applicant(s):

2007年 4月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 嶋



出証番号 出証特2007-3028665

【書類名】 特許願

【整理番号】 TKS-4910

【提出日】 平成14年10月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08K 5/09
C08K 5/17
C08L101/10

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区二宮町 3 丁目 1 - 5 - 5 0 4

【氏名】 若林 克勇

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県明石市茶園場町 3 - 2 - 7 1 8

【氏名】 安藤 寛

【特許出願人】

【識別番号】 0000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

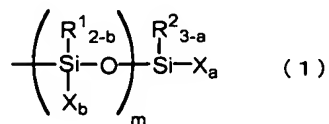
【発明の名称】 硬化性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を少なくとも 1 個有する有機重合体、(B) カルボキシル基の α 位の炭素が 4 級炭素であるカルボン酸またはカルボン酸誘導体を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項 2】 (A) 成分の有機重合体が、数平均分子量が 500～5000 の範囲内にあり、主鎖の末端および／または側鎖に、一般式 (1) :

【化 1】



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基または $(R')_3Si-O-(R')$ は、それぞれ独立に、炭素数 1～20 の置換あるいは非置換の炭化水素基である) で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、 X は、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。さらに、 a は 0、1、2、3 のいずれかであり、 b は 0、1、2 のいずれかであり、 a と b とが同時に 0 になることはない。また、 m は 0 または 1～19 の整数である) で表される加水分解性シリル基を、1 分子あたり、1 個以上有することを特徴とする請求項 1 記載の硬化性組成物。

【請求項 3】 X がアルコキシ基であることを特徴とする請求項 2 記載の硬化性組成物。

【請求項 4】 (A) 成分の有機重合体が、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、ビニル系重合体、からなる群から選択される 1 つ以上である請求項 1～3 のいずれかに記載の硬化性組成物

【請求項 5】 ポリオキシアルキレン系重合体がポリオキシプロピレン系重合体である請求項 4 に記載の硬化性組成物。

【請求項 6】 (B) 成分が、カルボキシル基の α 位の炭素が 4 級炭素であるカルボン酸である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 7】 (A) 成分 1 0 0 重量部に対して、0. 0 1 ～ 2 0 重量部となる量の (B) 成分を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 8】 (C) 成分として、塩基性化合物をさらに含有することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 9】 (C) 成分がアミン化合物である請求項 8 に記載の硬化性組成物。

【請求項 1 0】 (A) 成分 1 0 0 重量部に対して、0. 0 1 ～ 2 0 重量部となる量の (B) 成分、0. 0 1 ～ 2 0 重量部となる量の (C) 成分を含有することを特徴とする請求項 8 および 9 に記載の硬化性組成物。

【請求項 1 1】 (D) 成分として、2 価のスズカルボン酸塩をさらに含有することを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 1 2】 (D) 成分の 2 価スズカルボン酸塩が、カルボキシル基の α 位の炭素が 4 級炭素であるカルボン酸の 2 価スズ塩である請求項 1 1 に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基（以下、「反応性ケイ素基」という。）を有する有機重合体を含有する硬化性組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

分子中に少なくとも 1 個の反応性ケイ素基を含有する有機重合体は、室温においても湿分等により反応性ケイ素基の加水分解反応等を伴うシロキサン結合の形成によって架橋し、ゴム状硬化物が得られるという興味深い性質を有することが知られている。

【0003】

これらの反応性ケイ素基を有する重合体中で、ポリオキシアルキレン系重合体やポリイソブチレン系重合体は、（特許文献1）、（特許文献2）、（特許文献3）、（特許文献4）、（特許文献5）、（特許文献6）、（特許文献7）、などに開示されており、特に、ポリオキシアルキレン系重合体やポリイソブチレン系重合体は、既に工業的に生産され、シーリング材、接着剤、塗料などの用途に広く使用されている。

【0004】

前記シーリング材は、一般的に各種部材間の接合部や隙間に充填し、水密・気密を付与する目的で使用されている。従って、長期にわたる使用部位への追従性が極めて重要である為、硬化物の物性として、高伸び、高強度であることが求められている。

【0005】

これらの反応性ケイ素基を有する有機重合体を含有する硬化性組成物は、シランール縮合触媒を用いて硬化させており、通常、ジブチルスズビスアセチルアセトナートなどの有機スズ系触媒が広く使用されている。しかしながら、近年、有機スズ系化合物はその毒性が指摘されており、また有機スズ触媒を用いると硬化性組成物の還元性が悪いという問題がある。

【0006】

（特許文献8）において加水分解性ケイ素基を含有するオキシアルキレン系重合体の非有機スズ硬化触媒としてカルボキシル基含有化合物およびアミノ基含有化合物を併用した触媒を用いることによって、カルボキシル基含有化合物またはアミンを単独で用いた場合よりも飛躍的に硬化速度が上昇することが開示されている。

【0007】**【特許文献1】**

特開昭52-73998号公報

【0008】**【特許文献2】**

特開平 5 - 1 2 5 2 7 2 号公報

【 0 0 0 9 】

【特許文献 3】

特開平 3 - 7 2 5 2 7 号公報

【 0 0 1 0 】

【特許文献 4】

特開昭 6 3 - 6 0 0 3 号公報

【 0 0 1 1 】

【特許文献 5】

特開昭 6 3 - 6 0 4 1 号公報

【 0 0 1 2 】

【特許文献 6】

特開平 1 - 3 8 4 0 7 号公報

【 0 0 1 3 】

【特許文献 7】

特開平 8 - 2 3 1 7 5 8 号公報

【 0 0 1 4 】

【特許文献 8】

特開平 5 - 1 1 7 5 1 9

【 0 0 1 5 】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記特開平 5 - 1 1 7 5 1 9 に記載されている触媒では、現在一般的に使用されているスズ系化合物を用いた場合に比べると、まだ硬化時間が遅く、実用的な硬化性を持つには至らないといった問題があった。

【 0 0 1 6 】

本発明は、反応性ケイ素基を有する有機重合体を主成分とする硬化性組成物であって、非有機スズ触媒を用いて実用的な硬化性を有する組成物を提供することにある。

【 0 0 1 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、このような問題を解決するために鋭意検討した結果、この重合体のシラノール縮合触媒として、特定のカルボン酸またはカルボン酸誘導体を用いることによって、非有機スズ触媒でありながら十分に実用的な硬化性を示すことを見出し、本発明を完成させた。

【0018】

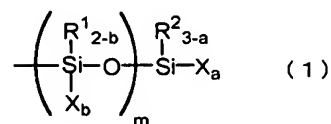
すなわち、本発明は、(A) ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を少なくとも1個有する有機重合体、(B) カルボキシル基の α 位の炭素が4級炭素であるカルボン酸またはカルボン酸誘導体を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

【0019】

好ましい実施態様としては、(A) 成分の有機重合体が、数平均分子量が500～50000の範囲内にあり、主鎖の末端および／または側鎖に、一般式(1)：

【0020】

【化2】



【0021】

(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または $(R')_3Si-O-$ (R' は、それぞれ独立に、炭素数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である)で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、 X は、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。さらに、 a は0、1、2、3のいずれかであり、 b は0、1、2のいずれかであり、 a と b とが同時に0になることはない。また、 m は0または1～19の整数である)で表される加水分解性シリル基を、1分子あたり、1個以上有することを特徴とする前記に記載の硬化性組

成物に関する。

【0022】

更に好ましい実施態様としては、Xがアルコキシ基であることを特徴とする前記に記載の硬化性組成物に関する。

【0023】

更に好ましい実施態様としては、(A)成分の有機重合体が、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、ビニル系重合体からなる群から選択される1つ以上である前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

【0024】

更に好ましい実施態様としては、ポリオキシアルキレン系重合体がポリオキシプロピレン系重合体である前記に記載の硬化性組成物に関する。

【0025】

更に好ましい実施態様としては、(B)成分がカルボキシル基の α 位の炭素が4級炭素であるカルボン酸である前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

【0026】

更に好ましい実施態様としては、(A)成分100重量部に対して、0.01～20重量部となる量の(B)成分を含有することを特徴とする前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

【0027】

更に好ましい実施態様としては、(C)成分として、塩基性化合物をさらに含有することを特徴とする前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

【0028】

更に好ましい実施態様としては、(C)成分がアミン化合物である前記に記載の硬化性組成物に関する。

【0029】

更に好ましい実施態様としては、(A)成分100重量部に対して、0.01～20重量部となる量の(B)成分、0.01～20重量部となる量の(C)成分を含有することを特徴とする前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

【0030】

更に好ましい実施態様としては、(D)成分として、2価のスズカルボン酸塩をさらに含有することを特徴とする請求項1～10いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

【0031】

更に好ましい実施態様としては、(D)成分の2価スズカルボン酸塩が、カルボキシル基の α 位の炭素が4級炭素であるカルボン酸の2価スズ塩である請求項11に記載の硬化性組成物に関する。

【0032】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳しく説明する。

【0033】

本発明に用いる反応性ケイ素基を有する有機重合体の主鎖骨格は特に制限はなく、各種の主鎖骨格を持つものを使用することができる。

【0034】

具体的には、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体等のポリオキシアлкレン系重合体；エチレンープロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレン等との共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソプレン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリルおよび／またはスチレン等との共重合体、ポリブタジエン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル及びスチレン等との共重合体、これらのポリオレフィン系重合体に水素添加して得られる水添ポリオレフィン系重合体等の炭化水素系重合体；アジピン酸等の2塩基酸とグリコールとの縮合、または、ラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体；エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のモノマーをラジカル重合して得られるポリアクリル酸エステル、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステルと、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、スチレン等とのアクリル酸エステル共重合体等のビニル系重合体；前記有機重合体中でのビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体；

ポリサルファイド系重合体； ϵ -カプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン6・6、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン6・10、 ϵ -アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、 ϵ -アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち2成分以上の成分を有する共重合ナイロン等のポリアミド系重合体；たとえばビスフェノールAと塩化カルボニルより縮重合して製造されるポリカーボネート系重合体、ジアリルフタレート系重合体等が例示される。上記主鎖骨格をもつ重合体のうち、ポリオキシアルキレン系重合体、炭化水素系重合体、ポリエステル系重合体、ビニル系共重合体、ポリカーボネート系重合体等が入手や製造が容易であることから好ましい。

【0035】

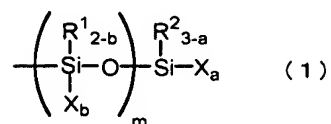
さらに、ポリイソブチレン、水添ポリイソプレン、水添ポリブタジエン等の飽和炭化水素系重合体や、ポリオキシアルキレン系重合体、ビニル系共重合体は比較的ガラス転移温度が低く、得られる硬化物が耐寒性に優れることから特に好ましい。

【0036】

反応性ケイ素基を有する有機重合体中に含有される反応性ケイ素基は、ケイ素原子に結合した水酸基又は加水分解性基を有し、(B)成分であるカルボン酸またはカルボン酸誘導体によって加速される反応によりシロキサン結合を形成することにより架橋しうる基である。反応性ケイ素基としては、一般式(1)：

【0037】

【化3】



【0038】

(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または $(R')_3SiO-$ (R' は、それぞれ独立に、炭素数1～20の置換あるいは非置換の炭化水

素基である)で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、Xは、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。さらに、aは0、1、2、3のいずれかであり、bは0、1、2のいずれかであり、aとbとが同時に0になることはない。また、mは0または1～19の整数である)で表される基があげられる。

【0039】

加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましく、加水分解性が穏やかで取扱やすいという観点からアルコキシ基が特に好ましい。

【0040】

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $(a + \sum b)$ は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。

【0041】

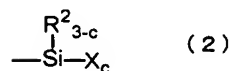
反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。

【0042】

とくに、一般式(2)：

【0043】

【化4】



【0044】

(式中、 R^2 、Xは前記と同じ。cは1～3の整数)で表される反応性ケイ素基

が、入手が容易であるので好ましい。

【0045】

また上記一般式(1)、(2)における R^1 および R^2 の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基や、 R' がメチル基、フェニル基等である $(R')_3SiO-$ で示されるトリオルガノシロキシ基等があげられる。これらの中ではメチル基が特に好ましい。

【0046】

反応性ケイ素基のより具体的な例示としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基が挙げられる。特に、トリメトキシシリル基は活性が高く、(B)成分であるカルボン酸またはカルボン酸誘導体の量を低減できる為に好ましい。また、貯蔵安定性の点からはジメトキシメチルシリル基が特に好ましい。

【0047】

反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、例えば以下の方法が挙げられる。

【0048】

(イ) 分子中に水酸基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基および不飽和基を有する有機化合物を反応させ、不飽和基を含有する有機重合体を得る。もしくは、不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により不飽和基含有有機重合体を得る。ついで得られた反応生成物に反応性ケイ素基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。

【0049】

(ロ) (イ)法と同様にして得られた不飽和基を含有する有機重合体にメルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

【0050】

(ハ) 分子中に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基および反応性ケイ素基を有

する化合物を反応させる。

【0051】

以上の方法のなかで、(イ)の方法、または(ハ)のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法が好ましい。

【0052】

(イ)の方法において用いるヒドロシラン化合物の具体例としては、たとえば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランのようなハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシランのようなアシロキシシラン類；ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシランのようなケトキシメートシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちではとくにハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましい。

【0053】

(ロ)の合成法としては、たとえば、メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を、ラジカル開始剤および／またはラジカル発生源存在下でのラジカル付加反応によって、有機重合体の不飽和結合部位に導入する方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。前記メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物の具体例としては、たとえば、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0054】

(ハ)の合成法のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法としては、たとえば、特開平3-47825号公報に示される方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

ない。前記イソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物の具体例としては、たとえば、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシランなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0055】

トリメトキシシラン等の一つのケイ素原子に3個の加水分解性基が結合しているシラン化合物は不均化反応が進行する場合がある。不均化反応が進むと、ジメトキシシランのようなかなり危険な化合物が生じる。しかし、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランや γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシランでは、このような不均化反応は進行しない。このため、ケイ素含有基としてトリメトキシシリル基など3個の加水分解性基が一つのケイ素原子に結合している基を用いる場合には、(ロ)または(ハ)の合成法を用いることが好ましい。

【0056】

反応性ケイ素基を有する有機重合体は直鎖状、または分岐を有してもよく、その数平均分子量はGPCにおけるポリスチレン換算において500～50,000程度、より好ましくは1,000～30,000である。数平均分子量が500未満では、硬化物の伸び特性の点で不都合な傾向があり、50000を越えると、高粘度となる為に作業性の点で不都合な傾向がある。含有される反応性基は重合体1分子中に平均して少なくとも1個、好ましくは1.1～5個存在するのがよい。分子中に含まれる反応性基の数が平均して1個未満になると、硬化性が不十分になり、また多すぎると網目構造があまりに密となるため良好な機械特性を示さなくなる。

【0057】

反応性ケイ素基は、有機重合体分子鎖の末端あるいは内部にあってもよいし、また、両方にあってもよい。とくに、反応性ケイ素基が分子末端にあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる有機重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。

【0058】

前記ポリオキシアルキレン系重合体は、本質的に一般式（3）：

【0059】

【化5】

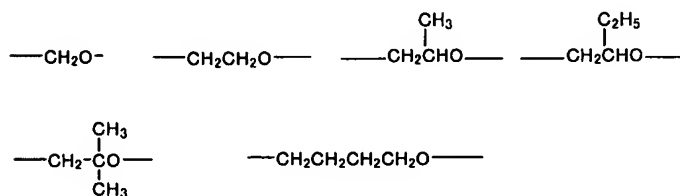


【0060】

（式中、 R^3 は2価の有機基であり、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐アルキレン基である。）で示される繰り返し単位を有する重合体であり、一般式（3）における R^3 は、炭素数1～14の、さらには2～4の、直鎖状もしくは分岐状アルキレン基が好ましい。一般式（3）で示される繰り返し単位的具体例としては、

【0061】

【化6】



【0062】

等が挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、1種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特にシーラント等に使用される場合には、プロピレンオキシド重合体を主成分とする重合体から成るものが非晶質であることや比較的低粘度である点から好ましい。

【0063】

ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、例えば、 KOH のようなアルカリ触媒による重合法、特開昭61-215623号に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物—ポルフィリン錯体触媒による重合法、特公昭46-27250号、特公昭59-15336号、米国特許3278457号、米国特許3278458号、米国

特許 3278459 号、米国特許 3427256 号、米国特許 3427334 号、米国特許 3427335 号等に示される複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、特開平 10-273512 号に例示されるポリホスファゼン塩からなる触媒を用いる重合法、特開平 11-060722 号に例示されるホスファゼン化合物からなる触媒を用いる重合法等、があげられるが、特に限定されるものではない。

【0064】

上記ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格中には本発明の効果を大きく損なわない範囲でウレタン結合成分等の他の成分を含んでいてもよい。

【0065】

上記ウレタン結合成分としては特に限定されず、例えば、トルエン（トリレン）ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート；イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物と上記一般式（3）の繰り返し単位を有するポリオールとの反応から得られるもの等を挙げることができる。

【0066】

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体の製造方法は、特公昭 45-36319 号、同 46-12154 号、特開昭 50-156599 号、同 54-6096 号、同 55-13767 号、同 55-13468 号、同 57-164123 号、特公平 3-2450 号、米国特許 3632557、米国特許 4345053、米国特許 4366307、米国特許 4960844 等の各公報に提案されているもの、また特開昭 61-197631 号、同 61-215622 号、同 61-215623 号、同 61-218632 号、特開平 3-72527 号、特開平 3-47825 号、特開平 8-231707 号の各公報に提案されている数平均分子量 6,000 以上、 M_w/M_n が 1.6 以下の高分子量で分子量分布が狭いポリオキシアルキレン系重合体が例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0067】

上記の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。

【0068】

前記飽和炭化水素系重合体は芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体であり、その骨格をなす重合体は、(1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1~6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させるか、(2)ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させ、あるいは、上記オレフィン系化合物とを共重合させた後、水素添加するなどの方法により得ることができるが、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体は、末端に官能基を導入しやすく、分子量を制御しやすく、また、末端官能基の数を多くすることができるので好ましく、合成の容易さから、イソブチレン系重合体が特に好ましい。

【0069】

イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよいし、他単量体との共重合体でもよいが、ゴム特性の面からイソブチレンに由来する繰返し単位を50重量%以上含有するものが好ましく、80重量%以上含有するものがより好ましく、90~99重量%含有するものが特に好ましい。

【0070】

飽和炭化水素系重合体の合成法としては、従来、各種重合方法が報告されているが、特に近年多くのいわゆるリビング重合が開発されている。飽和炭化水素系重合体、特にイソブチレン系重合体の場合、Kennedyらによって見出されたイニファ-重合(J. P. Kennedyら、J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. 1997年、15巻、2843頁)を用いることにより容易に製造することが可能であり、分子量500~100,000程度を、分子量分布1.5以下で重合でき、分子末端に各種官能基を導入できることが知られている。

【0071】

反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法としては、たとえば、特

公平 4 - 6 9 6 5 9 号、特公平 7 - 1 0 8 9 2 8 号、特開昭 6 3 - 2 5 4 1 4 9 号、特開昭 6 4 - 2 2 9 0 4 号、特開平 1 - 1 9 7 5 0 9、特許公報第 2 5 3 9 4 4 5 号、特許公報第 2 8 7 3 3 9 5 号、特開平 7 - 5 3 8 8 2 の各明細書などに記載されているが、特にこれらに限定されるものではない。

【 0 0 7 2 】

上記の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は、単独で使用してもよいし 2 種以上併用してもよい。

【 0 0 7 3 】

前記ビニル系重合体の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸-*n*-プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸-*n*-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸-*tert*-ブチル、(メタ) アクリル酸-*n*-ペンチル、(メタ) アクリル酸-*n*-ヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸-*n*-ヘプチル、(メタ) アクリル酸-*n*-オクチル、(メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ノニル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸トルイル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸 2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル) トリメトキシシラン、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ) アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸 2-トリフルオロメチルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロエチルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ) アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(

メタ) アクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ) アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ) アクリル酸系モノマーからなる重合体が好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーからなる(メタ) アクリル系重合体であり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーからなるアクリル系重合体であり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルからなる重合体である。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ) アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。

【0074】

ビニル系重合体の合成法としては、特に限定されず、公知の方法で行えばよい

。但し、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いる通常のフリーラジカル重合法で得られる重合体は、分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低いビニル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性官能基を有するビニル系重合体を得るためには、リビングラジカル重合法を用いることが好ましい。

【0075】

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば、Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー（J. Am. Chem. Soc.）1995年、117巻、5614頁などが挙げられる。

【0076】

反応性ケイ素基を有するビニル系重合体の製法としては、たとえば、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に、連鎖移動剤を用いたフリーラジカル重合法を用いた製法が開示されている。また、特開平9-272714号公報等に、原子移動ラジカル重合法を用いた製法が開示されているが、特にこれらに限定されるものではない。

【0077】

上記の反応性ケイ素基を有するビニル系重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。

【0078】

これらの反応性ケイ素基を有する有機重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。具体的には、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体、からなる群から選択される2種以上をブレンドしてなる

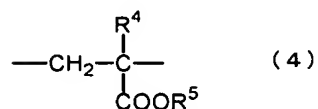
有機重合体も使用できる。

【0079】

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体と反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法は、特開昭59-122541号、特開昭63-112642号、特開平6-172631号、特開平11-116763号公報等に提案されているが、特にこれらに限定されるものではない。好ましい具体例は、反応性ケイ素基を有し分子鎖が実質的に、下記一般式(4)：

【0080】

【化7】

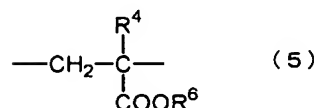


【0081】

(式中、R⁴は水素原子またはメチル基、R⁵は炭素数1～8のアルキル基を示す)で表される炭素数1～8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位と、下記一般式(5)：

【0082】

【化8】



【0083】

(式中、R⁴は前記に同じ、R⁶は炭素数10以上のアルキル基を示す)で表される炭素数10以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位からなる共重合体に、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体をブレンドして製造する方法である。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

【0084】

前記一般式(4)のR⁵としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1～8、好ま

しくは1～4、さらに好ましくは1～2のアルキル基があげられる。なお、R⁵のアルキル基は単独でもよく、2種以上混合していてもよい。

【0085】

前記一般式(5)のR⁶としては、たとえばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ベヘニル基等の炭素数10以上、通常は10～30、好ましくは10～20の長鎖のアルキル基があげられる。なお、R⁶のアルキル基はR⁵の場合と同様、単独でもよく、2種以上混合したものであってもよい。

【0086】

該ビニル系共重合体の分子鎖は実質的に式(4)及び式(5)の単量体単位からなるが、ここでいう「実質的に」とは該共重合体中に存在する式(4)及び式(5)の単量体単位の合計が50重量%をこえることを意味する。式(4)及び式(5)の単量体単位の合計は好ましくは70重量%以上である。

【0087】

また式(4)の単量体単位と式(5)の単量体単位の存在比は、重量比で95：5～40：60が好ましく、90：10～60：40がさらに好ましい。

【0088】

該共重合体に含有されていてもよい式(4)及び式(5)以外の単量体単位としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基を含む単量体；その他アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等に起因する単量体単位があげられる。

【0089】

反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系系重合体と反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドしてなる有機重合体は、特開平1-168764号、特開2000-186176号公報等に提案されているが、特にこれらに限定され

るものではない。

【0090】

さらに、反応性ケイ素官能基を有するビニル系重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法としては、他にも、反応性ケイ素基を有する有機重合体の存在下で（メタ）アクリル酸エステル系単量体の重合を行う方法が利用できる。この製造方法は、特開昭59-78223号、特開昭59-168014号、特開昭60-228516号、特開昭60-228517号等の各公報に具体的に開示されているが、これらに限定されるものではない。

【0091】

本発明の硬化性組成物において（B）成分として、カルボキシル基の α 位の炭素が4級炭素であるカルボン酸またはカルボン酸誘導体を使用する。このカルボン酸およびカルボン酸誘導体は、本発明の（A）成分である有機重合体に含有されるケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基からシロキサン結合を形成させ得る、いわゆるシラノール縮合触媒として機能するものである。

【0092】

（B）成分のカルボン酸誘導体としては、カルボン酸無水物、エステル、塩化アシル、ニトリル、アミド等の加水分解によってカルボン酸を生じる化合物が挙げられる。

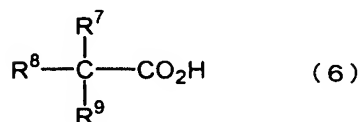
（B）成分としては、触媒活性の高さから特にカルボン酸が好ましい。

【0093】

（B）成分のカルボン酸としては一般式（6）：

【0094】

【化9】



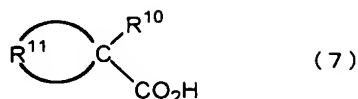
【0095】

（式中、 R^7 、 R^8 および R^9 はそれぞれ独立した置換または非置換の1価の有機基であり、カルボキシル基を含んでいてもよい。）で表される鎖状脂肪酸、また

は一般式(7)：

【0096】

【化10】

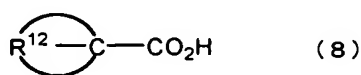


【0097】

(式中、 R^{10} は置換または非置換の1価の有機基、 R^{11} は置換または非置換の2価の有機基であり、それぞれカルボキシル基を含んでいてもよい。) および一般式(8)：

【0098】

【化11】



【0099】

(式中、 R^{12} は置換または非置換の3価の有機基であり、カルボキシル基を含んでいてもよい。) で表される構造を含有する環状脂肪酸が挙げられる。具体的に例示すると、ピバル酸、2,2-ジメチル酪酸、2-エチル-2-メチル酪酸、2,2-ジエチル酪酸、2,2-ジメチル吉草酸、2-エチル-2-メチル吉草酸、2,2-ジエチル吉草酸、2,2-ジメチルヘキサン酸、2,2-ジエチルヘキサン酸、2,2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2,5-ジメチルヘキサン酸、ネオデカン酸、バーサチック酸、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオン酸などの鎖状モノカルボン酸、ジメチルマロン酸、エチルメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、2,2-ジメチルこはく酸、2,2-ジエチルこはく酸、2,2-ジメチルグルタル酸などの鎖状ジカルボン酸、3-メチルイソクエン酸、4,4-ジメチルアコニット酸などの鎖状トリカルボン酸、1-メチルシクロペンタンカルボン酸、1,2,2-トリメチル-1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1-メチルシクロヘキサンカルボン酸、2-メチルビスクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2-カルボン酸、2-メチル-7-オキサビスクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2-カルボン酸、1-アダマンタンカルボン酸、ビ

シクロ [2. 2. 1] ヘプタン-1-カルボン酸、ビシクロ [2. 2. 2] オクタン-1-カルボン酸などの環状カルボン酸などが挙げられる。このような構造を含有する化合物は天然物に多く存在するが、もちろんこれらも使用できる。また、加水分解等の反応によってこれらのカルボン酸を生成するカルボン酸無水物、エステル、塩化アシル、ニトリル類も使用できる。

【0100】

特に (A) 成分との相溶性が良好である点から、モノカルボン酸がより好ましく、更には鎖状モノカルボン酸がより好ましい。更に入手が容易であることからピバル酸、ネオデカン酸、バーサチック酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン酸などが特に好ましい。

【0101】

また、(B) 成分のカルボン酸またはカルボン酸誘導体の炭素数は5~20であることが好ましく、6~18であることがより好ましく、8~12であることが特に好ましい。炭素数がこの範囲より多くなると固状になりやすく (A) 成分との相溶が困難となり活性が得られなくなるため好ましくない。一方、炭素数が少ないと揮発性、臭いの点から好ましくない。これらの点から (B) 成分としてはネオデカン酸、バーサチック酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン酸が特に好ましい。

【0102】

(B) 成分の使用量としては、(A) 成分100重量部に対し、0.01~20重量部程度が好ましく、更には0.5~10重量部程度が好ましい。(B) 成分の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合があるため好ましくない。一方、(B) 成分の配合量がこの範囲を上回ると可使時間が短くなり過ぎて作業性が悪くなることがあり、また貯蔵安定性の点から好ましくない。

【0103】

また、前記の各カルボン酸およびカルボン酸誘導体は、単独で使用する以外に、2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0104】

一方、(B)成分のカルボン酸およびカルボン酸誘導体のみでは活性が低く、適度な硬化性が得られない場合は、助触媒として(C)成分であるアミン化合物を添加することができる。

【0105】

(C)成分のアミン化合物の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族第一アミン類；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジオクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、ジデシルアミン、ジラウリルアミン、ジセチルアミン、ジステアリルアミン、メチルステアリルアミン、エチルステアリルアミン、ブチルステアリルアミン等の脂肪族第二アミン類；トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン等の脂肪族第三アミン類；トリアリルアミン、オレイルアミン、などの脂肪族不飽和アミン類；ラウリルアニリン、ステアリルアニリン、トリフェニルアミン等の芳香族アミン類；および、その他のアミン類として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7 (DBU)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0106】

また、本発明では、アミノ基含有シランカップリング剤も(C)成分として用いることができる。前記アミノ基含有シランカップリング剤は、加水分解性基が結合したケイ素原子を含む基(以下加水分解性ケイ素基という)及びアミノ基を有する化合物である。この加水分解性ケイ素基の例としては、一般式(1)で表

される基の内Xが加水分解性基である物を挙げることができる。具体的には、加水分解性基として既に例示した基を挙げることができるが、メトキシ基、エトキシ基等が加水分解速度の点から好ましい。加水分解性基の個数は、2個以上、特に3個以上が好ましい。

【0107】

アミノ基含有シランカップリング剤の具体例としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコン等も用いることができる。上記アミノ基含有シランカップリング剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。

【0108】

これら(C)成分としては、(C)成分自体の構造や(A)成分との相溶性などにより助触媒能が大きく異なるため、用いる(A)成分の種類に応じて適した化合物を選ぶことが好ましい。例えば(A)成分としてイソブチレン系重合体を用いる場合は、ジオクチルアミンやジステアリルアミンなどの比較的長鎖の脂肪族第二アミン類やジシクロヘキシルアミンなどの脂肪族第二アミン類が、助触媒能が高い点から好ましい。

【0109】

前記(C)成分であるアミン化合物の配合量は、(A)成分の有機重合体10

0重量部に対して0.01～20重量部程度が好ましく、更に0.1～5重量部がより好ましい。アミン化合物の配合量が0.01重量部未満であると硬化速度が遅くなる場合があり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、アミン化合物の配合量が20重量部を越えると、ポットライフが短くなり過ぎたり、逆に硬化速度が遅くなる場合があり、作業性の点から好ましくない。

【0110】

本発明の組成物にはアミノ基含有シランカップリング剤以外のシランカップリング剤も用いることができる。

【0111】

アミノ基以外の官能基としては、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシル基、ビニル基、イソシアネート基、イソシアヌレート、ハロゲン等を例示できる。

【0112】

アミノ基含有シランカップリング剤以外のシランカップリング剤の具体例としては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- β -(カルボキシメチル)アミノエチルー γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類； γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピ

ルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、ブロックイソシアネートシラン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

【0113】

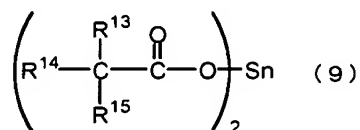
本発明の(B)成分は、(D)成分である2価スズカルボン酸塩と併用することができる、それぞれを単独で用いた場合より更に硬化性を向上させることができる。2価スズカルボン酸塩としては、2-エチルヘキサン酸スズ、ネオデカン酸スズ、バーサチック酸スズ、2,2-ジメチルオクタン酸スズ、2-エチル-2,5-ジメチルヘキサン酸スズ、オレイン酸スズ、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズ等があげられ、硬化性の点からカルボキシル基の α 位の炭素が4級炭素であるカルボン酸のスズ塩がより好ましい。

【0114】

カルボキシル基の α 位の炭素が4級炭素であるカルボン酸からなる2価スズカルボン酸塩としては一般式(9)：

【0115】

【化12】

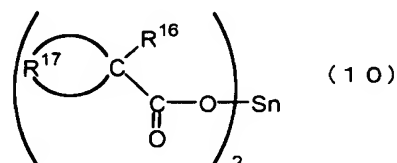


【0116】

(式中、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} はそれぞれ独立した置換または非置換の1価の有機基であり、カルボキシル基を含んでいてもよい。)で表される鎖状脂肪酸のスズ塩、または一般式(10)：

【0117】

【化13】

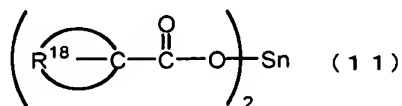


【0118】

(式中、R¹⁶は置換または非置換の1価の有機基、R¹⁷は置換または非置換の2価の有機基であり、それぞれカルボキシル基を含んでいてもよい。) および一般式(11):

【0119】

【化14】



【0120】

(式中、R¹⁸は置換または非置換の3価の有機基であり、カルボキシル基を含んでいてもよい。) で表される環状脂肪酸のスズ塩が挙げられる。具体的に例示すると、ネオデカン酸スズ、バーサチック酸スズ、2,2-ジメチルオクタン酸スズ、2-エチル-2,5-ジメチルヘキサン酸スズが挙げられる。

【0121】

(D)成分の使用量としては、(A)成分100重量部に対し、0.01~20重量部程度が好ましく、更には0.5~10重量部程度が好ましい。(D)成分の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合があるため好ましくない。一方、(D)成分の配合量がこの範囲を上回ると可使時間が短くなり過ぎて作業性が悪くなることがあり、また貯蔵安定性の点から好ましくない。

【0122】

また、前記の各2価スズカルボン酸塩は、単独で使用する以外に、2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0123】

反応性ケイ素基含有有機重合体は、種々の充填剤を混入する事により変性しうる。充填剤としては、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含有ケイ酸およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ヒマシ油およびシラ

スバルーンなどの如き充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤が例示される。

【0124】

これら充填剤で強度の高い硬化組成物を得たい場合には、主にフュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤を反応性ケイ素基含有有機重合体100部（重量部、以下同じ。）に対し、1～100部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化組成物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーンなどから選ばれる充填剤を反応性ケイ素基含有有機重合体100部に対し5～200部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

【0125】

本発明の硬化性組成物においては、可塑剤を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填剤を混入できたりするのでより有効である。可塑剤の具体例としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジイソウンデシルフタレートなどの如きフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジオクチルなどの如き脂肪族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステルなどの如きグリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの如き脂肪族エステル類；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニルなどの如きリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ベンジルなどの如きエポキシ可塑剤類；二塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類などのポリエステル系可塑剤；ポリプロピレングリコールやその誘導体などのポリエーテル類；ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレンなどのポリスチレン類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、ポリブテン、水添ポリブタジエン、

水添ポリイソプレン、プロセスオイルなどの炭化水素系オリゴマー類；塩素化パラフィン類などが例示される。これらの可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。可塑剤量は、反応性ケイ素基含有有機重合体100部に対し、1～200部の範囲で使用すると好ましい結果が得られる。

【0126】

本発明の硬化性組成物においては、エポキシ樹脂を併用することができる。この場合、エポキシ樹脂や反応性ケイ素基含有有機重合体を改質することができる。

【0127】

エポキシ樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテル等の難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ジグリシジル-p-オキシ安息香酸、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のフタル酸ジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジル-o-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン等の多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂等の不飽和重合体のエポキシ化物等を挙げることができる。これらのエポキシ樹脂の中でも、分子中にエポキシ基を少なくとも2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元的網目を作り易い等の点から好ましい。更に好ましいエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂及びフタル酸ジグリシジルエステル系エポキシ樹脂を例示できる。

【0128】

エポキシ樹脂の硬化剤としては、従来公知のエポキシ樹脂用硬化剤を広く使用

でき、例えばトリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等のアミン類、第3級アミン塩類、ポリアミド樹脂類、ケチミン類、アルジミン類、エナミン類等の潜伏性硬化剤、イミダゾール類、ジシアンジアミド類、三弗化硼素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水コハク酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸等の無水カルボン酸類、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類等を挙げることができる。

【0129】

エポキシ樹脂は反応性ケイ素基含有有機重合体100部に対し、1～100部（好ましくは10～50部）、エポキシ樹脂の硬化剤をエポキシ樹脂100部当たり1～200部（好ましくは10～100部）程度配合するのがよい。

【0130】

本発明の硬化性組成物の調整法には特に限定はなく、例えば上記した成分を配合し、ミキサーやロールやニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が採用されうる。また、これら成分を適当に組合わせることにより、1液型や2液型の配合物をつくり使用することもできるが、作業性の点から1液型がより好ましい。

【0131】

本発明の硬化性組成物は、大気中に暴露されると水分の作用により、三次元的に網状組織を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと硬化する。

【0132】

本発明の硬化性組成物を使用するに際しては、更に、必要に応じて、他の硬化触媒、接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤などの各種添加剤を適宜添加することが可能

である。

【0133】

本発明の硬化物物性および硬化性に関する効果は、前述の各種添加剤が添加された場合も同様に認められる。すなわち、本発明の硬化性組成物が弾性シーリング材として建造物、土木工事、また工業用途等の分野に有用であり、塗料、接着剤、注入剤、コーティング材としても使用できる。接着剤、建築用弾性シーリング材やサイディング用シーリング材に用いられた場合は特に有用である。

【0134】

【実施例】

つぎに実施例および比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

（合成例1）

分子量約3,000のポリオキシプロピレントリオールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量約26,000（送液システムとして東ソー製HLC-8120GPCを用い、カラムは東ソー製TSK-GEL Hタイプを用い、溶媒はTHFを用いて測定したポリスチレン換算分子量）のポリプロピレンオキシドを得た。続いて、この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、更に塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のアリル末端ポリプロピレンジオール100重量部に対し、n-ヘキサン300重量部と、水300重量部を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液に更に水300重量部を混合攪拌し、再度遠心分離により水を除去した後、ヘキサンを減圧脱揮により除去した。以上により、末端がアリル基である数平均分子量約26,000の3官能ポリプロピレンオキシドを得た。

【0135】

1Lオートクレーブに上記で得たアリル末端3官能ポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行い、ヘキサンを減圧下留

去した後、窒素置換した。これに対して白金ジビニルジシロキサン錯体（白金換算で3重量%のキシレン溶液）30 μ lを加えた後、ジメトキシメチルシラン7.0 gを滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のジメトキシメチルシランを減圧下留去し反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体（A-1）を得た。得られた重合体（A-1）の数平均分子量は約26,000であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ （日本電子製JNM-LA400を用いて、 CDCl_3 溶媒中で測定）により以下の方法にてシリル基導入率を測定した。ヒドロシリル化反応前の前記アリル末端3官能ポリプロピレンオキシドのポリプロピレンオキシド主鎖の CH_3 基（1.2 ppm付近）のピーク積分値に対する、アリル末端プロトン（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ；5.1 ppm付近）のピーク積分値の相対値：①と、ヒドロシリル化反応後のシリル末端ポリプロピレンオキシド（A-1）のポリプロピレンオキシド主鎖の CH_3 基（1.2 ppm付近）のピーク積分値に対する、末端シリル基のシリコン原子に結合したメチレン基のプロトン（ $\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ；0.6 ppm付近）のピーク積分値の相対値：②から、シリル基導入率（②/①）は78%であった。

（合成例2）

数平均分子量が3,000のポリオキシプロピレングリコール500 gに水酸化ナトリウム40 gを加え、60℃で13時間反応させた後、ブロモクロルメタン11.7 gを添加し、60℃で10時間反応させた。得られた重合体の M_w/M_n は2.1であり、粘度は160ポイズであった。続いて、上記重合体に塩化アリル8.5 gを加え36時間反応させた後、ケイ酸アルミニウムで吸着処理した。この重合体500 gに、塩化白金酸の触媒を添加した後、ジメトキシメチルシラン7.5 gを加えて80℃で4時間反応させることにより、淡黄色の反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体（A-2）を得た。

（合成例3）

数平均分子量が3,000のポリオキシプロピレングリコール420 gと数平均分子量が3,000のポリオキシプロピレントリオール80 gの混合物に水酸化ナトリウム40 gを加え、60℃で13時間反応させた後、ブロモクロルメタン19 gを添加し、60℃で10時間反応させた。得られた重合体の M_w/M_n

は 2. 1 であり、粘度は 385 ポイズであった。続いて、上記重合体に塩化アリル 15 g を加え 36 時間反応させた後、ケイ酸アルミニウムで吸着処理した。この重合体 500 g に、塩化白金酸の触媒を添加した後、ジメトキシメチルシラン 12 g を加えて 80℃ で 4 時間反応させることにより、淡黄色の反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体 (A-3) を得た。

(合成例 4)

分子量約 2,000 のポリオキシプロピレンジオールと分子量約 3,000 のポリオキシプロピレントリオールの 1/1 (重量比) 混合物を開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量約 19,000 (送液システムとして東ソー製 HLC-8120 GPC を用い、カラムは東ソー製 TSK-GEL H タイプを用い、溶媒は THF を用いて測定したポリスチレン換算分子量) のポリプロピレンオキシドを得た。続いて、この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して 1.2 倍当量の NaOMe のメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、更に塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。以上により、末端がアリル基である数平均分子量約 19,000 のポリプロピレンオキシドを得た。

【0136】

得られた未精製のアリル基末端ポリプロピレンオキシド 100 重量部に対し、n-ヘキサン 300 重量部と、水 300 重量部を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液に更に水 300 重量部を混合攪拌し、再度遠心分離により水を除去した後、ヘキサンを減圧脱揮により除去し、精製されたアリル基末端ポリプロピレンオキシド (以下、アリルポリマー) を得た。得られたアリルポリマー 100 重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量 3 wt % のイソプロパノール溶液 150 ppm を触媒として、メチルジメトキシシラン 1.35 重量部と 90℃ で 5 時間反応させ、メチルジメトキシシリル基末端ポリプロピレンオキシド (A-4) を得た。

(実施例 1, 2、比較例 1)

(A) 成分として、合成例 1 で得られた反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体 (A-1) を用い、表 1 に示す処方にしたがって、充填剤、可塑剤

、チクソ性付与剤、表面改質剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤をそれぞれ計量し、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。

【0137】

次に、上記主剤にシラノール縮合触媒である（B）成分として表1に示す各種カルボン酸と、（C）成分としてラウリルアミンを計量し、スパチュラを使用して3分間攪拌、混合した。混合後、厚さ約5mmの型枠にスパチュラを用いて充填し、表面を平面状に整えた。この時間を硬化開始時間とし、1分毎に表面をスパチュラで触り、スパチュラに配合物が付着しなくなった時間を皮張り時間として測定を行った。さらに表面に指で軽く触れ、配合物が付着しなくなった時間をタックフリータイムとして測定を行った。

【0138】

主剤・硬化触媒の組成、および皮張り時間、タックフリータイムの測定結果を表1に示す。

【0139】

【表1】

組成（重量部）			実施例		比較例
			1	2	1
（A）成分	A-1		95	95	95
充填材	白艶華CCR ⁽¹⁾	白石工業（株）	60	60	60
	ヒスロイトR ⁽¹⁾	白石工業（株）	60	60	60
	ホワイトンSB ⁽²⁾	白石工業（株）	20	20	20
可塑剤	DOP ⁽³⁾	協和発酵（株）	40	40	40
	サンザイザ-E-PS ⁽⁴⁾	新日本理科（株）	20	20	20
チクソ性付与剤	デイスパロン #305 ⁽⁵⁾	楠本化成（株）	3	3	3
表面改質剤	アロニクスM-309 ⁽⁶⁾	東亜合成化学（株）	3	3	3
紫外線吸収剤	チルトン327 ⁽⁷⁾	チバガイギー（株）	1	1	1
酸化防止剤	イルガノックス1010 ⁽⁸⁾	チバガイギー（株）	1	1	1
（B）成分	ヒパル酸 ⁽⁹⁾	和光純薬工業（株）	3		
	ハ-サチク10 ⁽¹⁰⁾	ジャパンエボキシジン（株）		3	
	2-エチルヘキサン酸	和光純薬工業（株）			3
（C）成分	ラウリルアミン	和光純薬工業（株）	0.75	0.75	0.75
硬化時間	皮張り時間	（分）	82	83	130
	タックフリータイム	（分）	86	85	133

(1)：膠質炭酸カルシウム

(2)：重質炭酸カルシウム

(3)：フタル酸ジ2-エチルヘキシル

(4)：エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ2-エチルヘキシル

(5)：水添ひまし油

(6)：トリメチロールプロパントリアクリレート

(7)：2-（3，5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール

(8)：ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕

(9)：ネオペンタン酸

(10)：ネオデカン酸

【0140】

表 1 に示す通り、シラノール縮合触媒としてカルボキシル基の α 位の炭素が 3 級炭素のカルボン酸である 2-エチルヘキサン酸を用いた比較例 1 と比べて、実施例 1, 2 のカルボキシル基の α 位の炭素が 4 級炭素であるカルボン酸を用いた場合には、皮張り時間、タックフリータイムともに早くなった。

(実施例 3, 4、比較例 2, 3)

(A) 成分として、合成例 2 および合成例 3 で得られた反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体 (A-2, A-3) を用い、表 2 に示す処方にしたがって、充填剤、酸化チタン、可塑剤、タレ防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤をそれぞれ計量し、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。

【0141】

次に、上記主剤に脱水剤、接着付与剤およびシラノール縮合触媒である (B) 成分として表 2 の各種カルボン酸を計量し、更に (C) 成分としてラウリルアミンを併用し、スパチュラを使用して 3 分間攪拌、混合した。混合後、厚さ約 5 mm の型枠にスパチュラを用いて充填し、表面を平面状にして皮張り時間およびタックフリータイムを測定した。

【0142】

【表 2】

組成 (重量部)			実施例		比較例	
(A) 成分	A-2		3	4	2	3
	A-3		40	40	40	40
充填材	白艶華CCR ⁽¹⁾	白石工業 (株)	120	120	120	120
酸化チタン	タイペーKR-820	石原産業 (株)	20	20	20	20
可塑剤	DIDP ⁽²⁾	協和発酵 (株)	55	55	55	55
タレ防止剤	デイスハロン#6500 ⁽³⁾	楠本化成 (株)	2	2	2	2
紫外線吸収剤	チヌビソ327 ⁽⁴⁾	チバガイギ- (株)	1	1	1	1
光安定剤	サノールS-770 ⁽⁵⁾	三共 (株)	1	1	1	1
脱水剤	A-171 ⁽⁶⁾	日本ユニカー (株)	2	2	2	2
接着付与剤	A-1120 ⁽⁷⁾	日本ユニカー (株)	3	3	3	3
(B) 成分	バーサチック10 ⁽⁹⁾	ジャパントキソケミカル (株)	3	6		
	2-エチルヘキサン酸	和光純薬工業 (株)			3	6
(C) 成分	ウリルアミン	和光純薬工業 (株)	0.75	1.5	0.75	1.5
硬化時間	皮張り時間	(時間: 分)	03:50	01:32	>8:00	03:50
	タックフリータイム	(時間: 分)	04:01	01:37	>8:00	04:04

(1): 膠質炭酸カルシウム

(2): フタル酸ジイソデシル

(3): 脂肪酸アמידワックス

(4): 2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

(5): ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート

(6): トリメトキシビニルシラン

(7): $H_2NC_2H_4NHC_3H_6Si(OMe)_3$

(8): ネオペンタン酸

(9): ネオデカン酸

【0143】

表2に示す通り、カルボキシル基の α 位の炭素が4級炭素のカルボン酸であるバーサチック10を3部添加した実施例3は、カルボキシル基の α 位の炭素が3級炭素のカルボン酸である2-エチルヘキサン酸を用いた比較例2よりも良い硬化性を示し、さらに添加量を2倍にすることで、より実用的な硬化時間が得られた(実施例4)。

(実施例5, 6, 比較例4~6)

(A)成分として、合成例4で得られた反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体(A-4)を用い、表3に示す処方にしたがって、充填剤、酸化チタン、可塑剤、タレ防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、脱水剤、接着付与剤および硬化触媒として(B)成分、(C)成分、(D)成分および有機スズ触媒をそれぞれ計量し、ミキサーを用いて1液硬化性組成物を作製しアルミカートリッジに封入した。

【0144】

カートリッジから各硬化性組成物押し出し、厚さ約5mmの型枠にスパチュ

ラを用いて充填し、表面を平面状にして皮張り時間およびタックフリータイムを測定した。

【0145】

また、厚さ 3 mm のダンベル型硬化物を作成し、硬化物を 100 % 伸び状態で 60 °C 恒温条件下に固定した。24 時間後に固定を解除し 23 °C 恒温室に静置し 1 時間後の復元率を測定した。表中、復元率が 50 % 以上を○、50 % 未満を×と表記した。

【0146】

【表 3】

組成 (重量部)			実施例		比較例		
			5	6	4	5	6
(A) 成分	A-4		100	100	100	100	100
充填材	白艶華CCR ⁽¹⁾	白石工業 (株)	120	120	120	120	120
酸化チタン	タイペーR-820	石原産業 (株)	20	20	20	20	20
可塑剤	DIDP ⁽²⁾	協和発酵 (株)	55	55	55	55	55
紫外防止剤	デイスパロン#6500 ⁽³⁾	楠本化成 (株)	2	2	2	2	2
紫外線吸収剤	チヌビオン327 ⁽⁴⁾	チバガイザー (株)	1	1	1	1	1
光安定剤	サノールS-770 ⁽⁵⁾	三共 (株)	1	1	1	1	1
脱水剤	A-171 ⁽⁶⁾	日本ユニカー (株)	2	2	2	2	2
接着付与剤	A-1120 ⁽⁷⁾	日本ユニカー (株)	3	3	3	3	3
(B) 成分	パーサック10 ⁽⁸⁾	ジャパニボキシルジン (株)	1	1.2			
	2-エチルヘキサン酸	和光純薬工業 (株)				1	
(C) 成分	ラウラルアミン	和光純薬工業 (株)	0.75	0.75	0.75	0.75	
(D) 成分	ネオデカン酸スズ ⁽⁹⁾	日東化成 (株)	3.4	3.4	3.4	3.4	
有機スズ	ネオデカン酸スズ ⁽¹⁰⁾	和光純薬工業 (株)					2
硬化時間	皮張り時間	(分)	76	62	103	91	22
復元率		(%)	○	○	○	○	×

(1): 膠質炭酸カルシウム

(2): フタル酸ジイソデシル

(3): 脂肪酸アמידワックス

(4): 2- (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール

(5): ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート

(6): トリメトキシビニルシラン

(7): $H_2NC_2H_4NHC_3H_6Si(OMe)_3$

(8): ネオデカン酸

(9): ネオデカン酸スズ (I I) 金属 (Sn) 含有量: 22 ~ 24 %

(10): ジブチルスズ (I V) ビスアセチルアセトナート金属 (Sn) 含有量: 27. 5 %

【0147】

表 3 に示すように (B) 成分のカルボキシル基の α 位の炭素が 4 級炭素であるカルボン酸と (D) 成分の 2 価スズカルボン酸塩を併用することにより (実施例 5, 6)、2 価スズを単独で用いた場合 (比較例 4) より硬化性が向上した。(B) 成分としてカルボキシル基の α 位の炭素が 3 級炭素であるカルボン酸を用いた場合 (比較例 5) には硬化性は少ししか向上しなかった。

【0148】

また、有機スズを用いた場合には還元率が悪い（比較例 6）が、実施例 5，6 のようにカルボキシル基の α 位の炭素が 4 級炭素であるカルボン酸と 2 価スズカルボン酸塩を併用した硬化触媒を用いれば、還元率を維持しつつ硬化性を向上させることがわかった。

【 0 1 4 9 】

【発明の効果】

以上のように、（A）分子中に少なくとも 1 個の反応性ケイ素基を有する有機重合体、（B）カルボキシル基の α 位の炭素が 4 級炭素であるカルボン酸またはカルボン酸誘導体を含む硬化性組成物は、高還元率を維持しながら実用的な硬化性を与えることがわかる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は非有機スズ触媒を用いて実用的な硬化性を有する組成物を提供することである。

【解決手段】 (A) ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を少なくとも 1 個有する有機重合体、(B) カルボキシル基の α 位の炭素が 4 級炭素であるカルボン酸またはカルボン酸誘導体を含むことを特徴とする硬化性組成物により上記課題が解決される。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 9 0 5 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 9 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
氏 名 株式会社カネカ